


POLYTHIOL

Patent Number: JP1090168
Publication date: 1989-04-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP1090168
Application Number: JP19870244951 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C149/20
EC Classification:
Equivalents: JP2077582C, JP7116127B

Abstract

NEW MATERIAL:A polythiol expressed by the formula (m and n are 1-3; p is 1 or 2).

EXAMPLE:Bis(2-mercaptoethyl thioglycolate).

USE:Useful as a polymerization regulator, raw material for synthetic resins, crosslinking agent, vulcanizing agent, curing agent for epoxy resins, agent for forming metallic complexes, biochemical drug and additive for lubricating oils. Especially, sulfur-containing polyurethane resins obtained by thermally polymerizing a polyisocyanate, such as xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate, have a high-degree refractive index and low decomposability and excellent other various physical properties and are useful as optical parts, etc.

PREPARATION:2-Mercaptoethanol is reacted with thiodiglycolic acid, thiodipropionic acid, etc., in the presence of an acid catalyst, such as p- toluenesulfonic acid, at 60-200 deg.C while removing formed water to the outside of the system to afford the aimed compound expressed by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-90168

⑤ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和64年(1989)4月6日
C 07 C 149/20		7188-4H	
// C 08 G 18/38	NQD	7602-4J	
59/66	NJK	7602-4J	
C 09 K 3/00	106	7537-4H	
15/12		6926-4H	
C 10 M 135/26		6926-4H	
C 10 N 30:10		8217-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリチオール

⑯ 特 願 昭62-244951

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑲ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町151

⑳ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

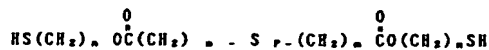
明 細 書

1. 発明の名称

ポリチオール

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(1)



(1)

(式中、m、nは1～3の整数を示し、pは1または2の整数を示す。)で表されるポリチオール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なポリチオールに関するものである。これらのポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤等として広範囲な用途を有するものである。

(従来の技術)

近年ポリチオール化合物は、樹脂の改質すなわ

ち架橋や酸化防止に利用され始めている。

(発明が解決しようとする問題点)

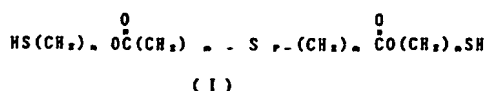
例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)および、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)をポリイソシアネートと反応させた含硫ウレタン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べ、良好な諸物性を有しているが、特に屈折率と分散のバランスの面からは未だ高度なものとは言えない。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を用いた場合よりもより高度の屈折率と分散特性を有し、かつ、それら以外の諸物性でも同等又はより高度の物性を有する樹脂原料について鋭意研究を行った。その結果、本発明のポリチオールを用いることにより、この目的を成就しうることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ポリウレタン樹脂の原料

としても有用な、一般式 (1)



(式中、m、nは1～3の整数を示し、pは1又は2の整数を示す。) で表されるポリチオールを提供するものである。

本発明の新規なポリチオールは具体的には、チオジグリコール酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス (2-メルカプトエチルエステル) 等の化合物である。

これらの化合物は、2-メルカプトエタノールとチオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、4,4'-チオジブチル酸、ジチオジグリコール酸、ジチオジプロピオン酸または4,4'-ジチオジブチル酸とを

キス (2-メルカプトアセテート) や、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) を用いた樹脂に比べ、高度の屈折率と低分散性を有し、かつ、その他の諸物性も良好な、光学部品などに有用な含硫ポリウレタン樹脂である。

(実施例)

以下実施例を示す。

実施例-1

チオジグリコール酸15.02g、をベンゼン100mlに懸濁させ、2-メルカプトエタノール17.19gとp-トルエンスルホン酸0.3gを加え、加熱還流させた。反応の進行に従い生成する水を留去し、その量が3.4gとなったところで加熱を終了した。

次に5%重炭酸ソーダ水溶液で系を洗浄したのち、水で洗浄し、ベンゼン層を硫酸ナトリウムで乾燥後、活性炭で処理し、減圧濃縮して、無色のシロップ25.15gを得た。

、無溶媒または、溶媒中で、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの触媒を加えたのち、60～200℃に加熱し、生成する水を系外に除去しながら反応させ、反応終了後、反応液を冷却し、希アルカリ水溶液、水で洗浄し、溶媒を用いた場合は、溶媒を除去して得ることができる。なお、溶媒を用いる場合は、原料と反応性を有しないヘキサン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素類、テトラクロルエタン、クロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などを使用する。

(作用)

かくして得られる本発明の新規なポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有し、特にキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと加熱重合して得られる樹脂は、ペンタエリスリトールテトラ

	C	H	S
元素分析値 (%)	35.31	5.38	35.32
計 算 値 (%)	35.54	5.22	35.57
NMR δ CDCI ₂			
	δ = 1.45 (t, 2H, SH \times 2)		
	2.65 (t, 4H, HSC ₂ H ₄ O \times 2)		
	3.32 (s, 4H, SC ₂ H ₄ COOCH ₂ CH ₂ SH \times 2)		
	3.75 (t, 4H, HSC ₂ H ₄ O \times 2)		

実施例2～6

実施例1と同様に第1表の原料よりポリチオールを合成した。合成したポリチオールの元素分析値とNMR分析値を第1表に記した。

使用例1

実施例4で得られたジチオジグリコール酸 (2-メルカプトエチルエステル) 24.2g、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) 4.3g、m-キシリレンジイソシアネート18.8gを混合し、ジブチルチンラウレート0.01gを加均一とした後、シリコン系統付タイプの離型剤で処理をしたガラスモールドとテフロン製ガス

第 1 表

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
1	チオジグリコール酸	2-メルカプトエタノール	チオジグリコール酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	35.31 (35.54)	5.38 (5.22)	35.32 (35.57)	1.45 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.65 (m, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.32 (s, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CO} \times 2$) 3.75 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
2	チオジプロピオン酸	同 上	チオジプロピオン酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	40.14 (40.25)	6.21 (6.08)	32.46 (32.22)	1.45 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.61 (m, 8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 2.66 (m, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.74 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
3	4,4-ジチオジブチル酸	同 上	4,4-ジチオジブチル酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	43.87 (44.15)	6.95 (6.79)	29.03 (29.46)	1.44 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 1.91 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 2.38 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 2.64 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.69 (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 3.73 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
4	ジチオジグリコール酸	同 上	ジチオジグリコール酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	31.67 (31.77)	4.41 (4.67)	42.68 (42.40)	1.45 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.64 (m, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 3.64 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CO} \times 2$) 3.75 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)

第 1 表 (つづき)

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CDCl_3 δ ppm
				C	H	S	
5	ジチオジプロピオン酸	2-メルカプトエタノール	ジチオジプロピオン酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	36.00 (36.34)	5.63 (5.49)	38.65 (38.80)	1.44 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.66 (m, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.78 (m, 8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 3.73 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)
6	4,4-ジチオジブチル酸	同上	4,4-ジチオジブチル酸 ビス (2-メルカプトエチルエステル)	40.56 (40.20)	6.38 (6.18)	35.48 (35.77)	1.45 (t, 2H, $\text{SH} \times 2$) 1.92 (m, 4H, $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 2.39 (m, 4H, $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 2.65 (m, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$) 2.75 (m, 4H, $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-)_2$) 3.74 (t, 4H, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O} \times 2$)

トよりなるモールド型中に泡入した。次いで80℃で3時間、100℃で2時間、120℃で3時間加熱した後、冷却し、モールドから取り出した。この樹脂は屈折率1.62、アッベ数35であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

比較例1

ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)21.6g、m-キシリレンジイソシアネート18.8gを混合し、使用例1と同様の方法で重合を行い樹脂を得た。得られた樹脂は、屈折率1.60、アッベ数35であり、無色透明で加工性耐衝撃性も良好であった。

出願人 三井東圧化学株式会社